

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-135638

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

H05K 3/42

H05K 3/42

(21)Application number : 08-283799

(71)Applicant : HITACHI AIC INC

(22)Date of filing : 25.10.1996

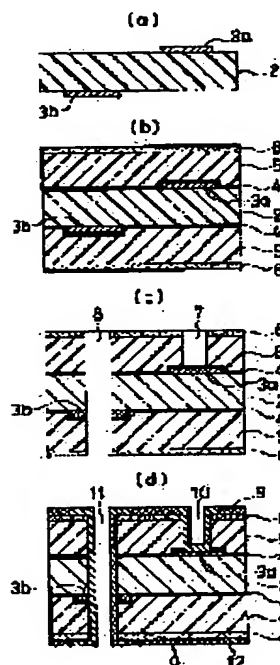
(72)Inventor : ZAMA TSUTOMU

## (54) MANUFACTURE OF MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To lessen bad connections by increasing the adhesiveness between a conductor of an inner layer circuit and a conductor of a through connection hole or non-through connection hole.

**SOLUTION:** Inner layer circuits 3a, 3b are formed on an upper and a lower face of a copper clad laminate 2, and then a primer layer 4, an insulating resin layer 5, and an adhesive layer 6 are formed. A non-through hole 7 is made by casting laser beam light and a through hole 8 is made by drilling. The laminate is dipped in an aqueous solution of PH4-9 including ethylenediaminetetraacetic acid and then is put into an electroless plating process. A plating liquid in the electroless plating process is mixed with formalin (37% to the liquid) of the density of 3.5ml/l or above.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3223814

[Date of registration]

24.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It has a inner layer circuit and an outer layer circuit, and is immersed in the water solution of PHs 4-9 which contain ethylenediaminetetraacetic acid in front of said nonelectrolytic plating down stream processing in the manufacture approach of the multilayer printed wiring board which forms an interface connection hole or a non-interface connection hole by performing nonelectrolytic plating processing to a through hole or a non-through hole, and they are 3.5 ml/l to the plating liquid of nonelectrolytic plating down stream processing. The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by mixing the above formalin.

[Claim 2] The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by having added the surfactant in the processing liquid of ethylenediaminetetraacetic acid, and making processing liquid into 40-60 degrees C in the manufacture approach of a multilayer printed wiring board according to claim 1.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the connection of a inner layer circuit and an outer layer circuit through the connection or interface connection hole of a inner layer circuit and an outer layer circuit especially through a non-interface connection hole about the approach of manufacturing the multilayer printed wiring board which has a non-interface connection hole or an interface connection hole with an additive process.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, in manufacturing this kind of multilayer printed wiring board with an additive process, after punching a non-through hole and a through hole, with nonelectrolytic plating, the outer layer circuit, the non-interface connection hole, and the interface connection hole were formed, and it has connected the inner layer circuit and the outer layer circuit through an interface connection hole and a non-interface connection hole. Although split-face-ized processing of the adhesives layer formed in the substrate and neutralization processing are performed in this additive process in order that the conductor which deposits with nonelectrolytic plating may form in the front face of a substrate with sufficient adhesion, processing which removes the adhesives residue generated by these processings is performed in front of down stream processing of nonelectrolytic plating. For this reason, an oxide skin is generated by the front face of the conductor of a inner layer circuit exposed to the through hole or the non-through hole in case it moves between the time of rinsing performed among these processings, or a processing tub. Thus, since this oxide skin will change to metal oxide, such as copper oxide, and will form an oxide skin with this thick in case nonelectrolytic plating is processed if an oxide skin is generated, adhesion with the conductor which forms the front face, interface connection hole, or non-interface connection hole of a conductor of a inner layer circuit falls.

[0003] Therefore, in order to raise adhesion with the conductor which forms the front face, interface connection hole, or non-interface connection hole of a conductor of a inner layer circuit and to reduce a faulty connection, it is necessary to remove the oxide skin formed in the front face of the inner layer circuit exposed to the through hole or the non-through hole. In the former, after performing software etching, carrying out activation with a dilute-sulfuric-acid solution with an ammonium persulfate solution, and being immersed in the liquid of the presentation excluding formalin from the non-electrolytic copper plating liquid containing the cyanides used for non-electrolytic copper plating processing for several minutes in ordinary temperature, nonelectrolytic plating processing is performed. The fall of the adhesion by the oxide skin is lost without an oxide skin being again generated by rinsing, since it does not have a bad influence on the property of plating even if it processes with nonelectrolytic plating liquid next, without performing rinsing which cyanides has a metal and a chelate effect, and the oxide skin of the front face of the conductor of a inner layer circuit is removed for this reason, and forms an oxide skin.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in processing with the liquid of the presentation excluding formalin from the non-electrolytic copper plating liquid containing cyanides, in order that the palladium which is the plating catalyst given to the wall surface of a non-through hole or a through hole might react to removal and coincidence of the oxide skin of the front face of a inner layer circuit with cyanogen and might dissolve in them, there was a fault that the amount of deposits of copper plating of a non-through hole or a through hole fell, on the occasion of processing of non-electrolytic copper plating. moreover, cyanides — a harmful matter sake — work environment — or there was a problem in waste fluid processing etc.

[0005] Therefore, the place which this invention is made in view of the above-mentioned conventional problem, and is made into the purpose is to offer the manufacture approach of a multilayer printed wiring board of having raised adhesion with the conductor of the conductor of a inner layer circuit, an interface connection hole, or a non-interface connection hole, and having aimed at reduction of a faulty connection.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, the manufacture approach of the multilayer printed wiring board concerning this invention It sets to the manufacture approach of the multilayer printed wiring board which forms the non-interface connection hole which connects a inner layer circuit and an outer layer circuit to the non-through hole punched by the laser beam by nonelectrolytic plating processing, and is ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA is called hereafter.) before said nonelectrolytic plating down stream processing. The process immersed in the water solution of included PHs 4-9 is established, and the plating liquid of

nonelectrolytic plating down stream processing is made to mix 3.5 or more ml/l of formalin of 37% of concentration. EDTA has the operation which carries out the chelate dissolution of the oxide skins, such as a cuprous oxide and copper oxide, and is returned to activity metal copper. therefore, under rinsing after the activation by the dilute-sulfuric-acid solution — it is — a inner layer circuit — a conductor — the oxide skin generated by the front face is removed. Moreover, since EDTA is a component contained as a complexing agent of the copper ion in non-electrolytic copper plating liquid and it is satisfactory even if it performs nonelectrolytic plating processing, without performing rinsing after processing, a rinsing process becomes unnecessary and generation of an oxide skin is not performed. A deposit of plating copper is performed by the oxidation of formalin itself by making palladium into a catalyst.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained based on drawing. Drawing 1 is the sectional view showing the manufacture approach of the multilayer printed wiring board concerning this invention. In this drawing (a), what is shown with a sign 2 is copper clad laminate which consists of a glass epoxy resin containing a plating catalyst, and the inner layer circuits 3a and 3b are formed by etching into the copper foil pasted up on the surface of the upper and lower sides.

[0008] In this drawing (b), the primer layer 4, the insulating resin layer 5, and the adhesives layer 6 are formed in the upper and lower sides of copper clad laminate 2, and the upper and lower sides of the inner layer circuits 3a and 3b. Next, as shown in this drawing (c), it is the short pulse CO 2. The beam light of laser is irradiated in the direction of inner layer circuit 3a from the adhesives layer 6 side, and while cutting the non-through hole 7 which penetrates the adhesives layer 6, the insulating resin layer 5, and the primer layer 4, a through hole 8 is punched using a drill.

[0009] Next, as shown in this drawing (d), smear processing and sensitization processing are performed, the plating resist 9 which consists of an epoxy resin on the adhesives layer 6 is applied, or the photosensitive dry film resist 9 is laminated, roughening processing and neutralization processing are performed, and split-face-ization of the adhesives layer 6 is performed. And ammonium persulfate (150 g/l) Software etching processing is performed and a dilute sulfuric acid (10% $H_2SO_4$ ) performs activation. After an appropriate time, it is 30 g/l.

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA is called hereafter.) and 1 g/l By being immersed in a water solution with a temperature of 60 degrees C for 5 minutes by PH5 containing a surfactant, removal and rustproofing of the oxide skin of the front face of the conductor of the inner layer circuits 3a and 3b are performed.

[0010] Since an oxide skin removal operation will become low at this time if it is easy to crystallize EDTA, it precipitates and is higher than PH9 when PH of the water solution of EDTA is lower than 4, as for PH of the water solution of EDTA, it is desirable that it is 4-9. Moreover, by the surface tension in a water solution declining, and the wettability to the non-through hole 7 and through hole 8 of a water solution improving, and setting up the temperature of a water solution among 40-60 degrees C by having added the surfactant in the water solution, chelate lytic reaction is promoted and, for this reason, removal of an oxide skin becomes easy.

[0011] As [ generate / since it is in the condition that EDTA and a surfactant stuck to the front face of the inner layer circuits 3a and 3b after completing removal processing and rustproofing of an oxide skin and contact to the front face of the conductor of the inner layer circuits 3a and 3b and atmospheric air which were activated on the occasion of migration to the plating tub of non-electrolytic copper plating processing of the following down stream processing is intercepted / furthermore, / an oxide skin ] Then, with the non-electrolytic copper plating liquid of the presentation shown in Table 1, copper plating with a thickness of 30 micrometers is deposited and the non-interface connection hole 10, the interface connection hole 11, and the outer layer circuit 12 are formed. In this non-electrolytic copper plating processing, if the time amount taken to start a copper-plating reaction on the front face of the conductor of the activated inner layer circuits 3a and 4a becomes long, the problem that an oxide skin generates again will occur.

[0012] Therefore, rather than the time amount which an oxide skin generates on the front face of the conductor of the inner layer circuits 3a and 3b, it must manage so that time amount until a plating reaction begins may be shortened. Since formalin oxidation reaction of a reducing agent is a rate determining reaction in a non-electrolytic copper plating reaction, this is solved by managing PH of formalin concentration and non-electrolytic copper plating liquid more than a certain constant rate. conversely, when the concentration of the formalin in non-electrolytic copper plating liquid is 3.5 or less ml/l, an oxide skin generates — having — the conductor of the inner layer circuits 3a and 3b, and the plating of the non-interface connection hole 10 and the interface connection hole 11 — adhesion with a conductor falls. Moreover, since there is a possibility that it may be easy to generate the abnormality deposit of copper plating, and copper plating may deposit to an unnecessary resist part when the concentration of formalin becomes 5.0 or more ml/l, as for the concentration of formalin, considering as 5.0 or less ml/l is desirable.

[0013] It is the concentration of the formalin in [ in / make into an example 1 the approach of depositing copper plating with a thickness of 30 micrometers and forming the non-interface connection hole 10, the interface connection hole 11, and the outer layer circuit 12 with the non-electrolytic copper plating liquid of the presentation shown in Table 1 mentioned above, and / this example 1 ] Table 1 3.0 ml/l The approach carried out is made into an example 2. Moreover, let the approach of forming by non-electrolytic copper plating processing of the presentation shown in Table 1 be the conventional example after being immersed for 5 minutes with the water solution of the presentation shown in Table 2 which contained cyanides instead of the water solution of EDTA in the example 1 mentioned above as a comparison. evaluation of the deposit nature of copper plating to a through hole 8, and the front face of the conductor of inner layer circuit 3a according to a spalling test about these examples 1 and 2 and

the conventional example and the plating of the non-interface connection hole 10 — adhesion with a conductor was evaluated and compared.

[0014] The deposit nature of copper plating cut almost perpendicularly the connection of the non-interface connection hole 10 of 3 hours and a substrate for 5 hours, and inner layer circuit 3a, and evaluated non-electrolytic copper plating processing by the metaloscope. the front face of the conductor of inner layer circuit 3a, and the plating of the non-interface connection hole 10 — the adhesion with a conductor It is a thermal shock (let 260 degrees C of oil tubs, a 5 second → rinse tank, → 5-second water break tub, and 5 seconds be 1 cycles.) about the sample which deposited plating copper to the thickness of 30 micrometers. a trial — carrying out — every 10 cycle — a sample — an epoxy resin — casting — carrying out — the front face of after polish and etching and the conductor of inner layer circuit 3a, and the plating of the non-interface connection hole 10 — metaloscope observation estimated the connection with a conductor. Table 3 is as a result of [ that ] evaluation, and unevenness generates it from this evaluation result to the deposit nature of plating in the conventional example. This is considered to originate in the deposit nature of plating deteriorating, in order that the palladium which is a plating catalyst may react with cyanogen and may dissolve, as mentioned above. Moreover, in the example 2, it turns out that a problem is in the adhesion of a non-interface connection hole and a inner layer circuit. This is considered because the amount of deposits of the plating to the front face of inner layer circuit 3a is not performed enough in order for the function as a reducing agent of formalin to fall by having made concentration of formalin into 3.5 or less ml/l.

[0015]

[Table 1]

項 目	濃 度
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	6g/l
EDTA · 4Hex	25g/l
HCHO (37%)	3.5ml/l
NaOH	PH12.3相当量
物性向上剤 (1)	20~50mg/l
物性向上剤 (2)	1~5mg/l
安定剤	1~5mg/l
界面活性剤	1~2g/l

[Table 2]

項 目	濃 度
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	6g/l
EDTA · 4Hex	25g/l
NaOH	PH12.3相当量
NaCN	30mg/l
界面活性剤	1g/l

[Table 3]

項 目		実施例 1	実施例 2	従来例
(1) 貫通接続穴 11 の 銅めっき析出性	めっき 3 時間	△～○	△	△～×
	めっき 5 時間	○	△～○	△
(2) 内層回路 3 a の導 体の表面と非貫通 接続穴 10 のめっ き導体との密着性 (n = 10)	10 サイクル	OK	OK	OK
	20 サイクル	OK	OK	OK
	30 サイクル	OK	NG(5/10)	OK
	40 サイクル	OK	—	OK

(Note) Valuation basis of the copper-plating deposit nature of (1) interface connection hole 11 O: Deposit fitness (it deposits in homogeneity mostly)

\*\* : Deposit \*\*\*\* (it deposits in nonuniformity a little)

x: — <BR> with a bad (it deposits in nonuniformity) deposit the front face of the conductor of (2) inner layer circuits 3a, and the plating of the non-interface connection hole 10 — conductor Valuation basis of adhesion O.K.: — with [ a connection ] no abnormalities NG: — a connection — those with abnormalities (an open circuit, crack)

[0016]

[Example] Smear processing is performed for 18 minutes by 38-degree C chromic anhydride 950 g/l. Roughening processing is performed for 5 minutes by 36-degree C chromic-acid 20 g/l. Neutralization processing uses acid sodium sulfite 1%.

[0017]

[Effect of the Invention] Since removal and rustproofing of the oxide skin of the front face of the conductor of a inner layer circuit are performed by having been immersed in the water solution of PHs 4-9 which contain ethylenediaminetetraacetic acid in front of nonelectrolytic plating down stream processing according to this invention as explained above, the deposit nature of the plating to the front face of a inner layer circuit improves. Moreover, 37% of concentration is 3.5 ml/l to the plating liquid of nonelectrolytic plating down stream processing. By having mixed the above formalin, adhesion of the amount of the plating to the front face of a inner layer circuit of deposits with the conductor of the conductor of a next door and a inner layer circuit, an interface connection hole, or a non-interface connection hole improves enough, and reduction of a faulty connection is achieved.

[0018] Moreover, by having added the surfactant in the processing liquid of ethylenediaminetetraacetic acid, by the surface tension in a water solution declining, and the wettability to the non-through hole and through hole of a water solution improving, and setting up the temperature of a water solution among 40-60 degrees C, chelate lytic reaction is promoted and, according to this invention, for this reason, removal of an oxide skin becomes easy.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

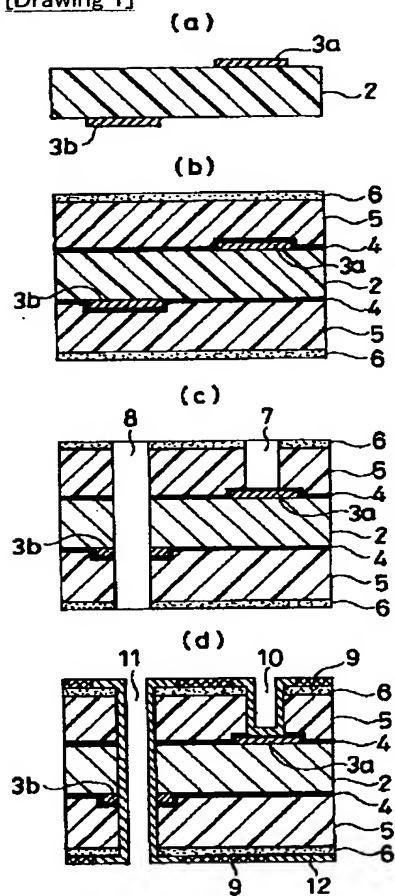
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-135638

(43)公開日 平成10年(1998)5月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 K 3/46

識別記号

3/42

6 1 0

6 4 0

F I

H 0 5 K 3/46

N

E

3/42

6 1 0 A

6 4 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-283799

(22)出願日

平成8年(1996)10月25日

(71)出願人 000233000

日立エーアイシー株式会社

東京都品川区西五反田1丁目31番1号

(72)発明者 座間 努

栃木県芳賀郡二宮町大字久下田1065番地

日立エーアイシー株式会社内

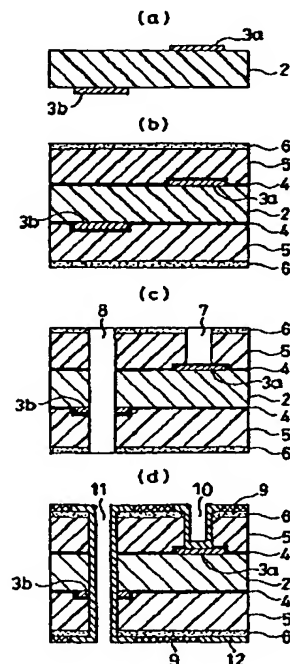
(74)代理人 弁理士 山川 政樹

(54)【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 内層回路の導体と貫通接続穴あるいは非貫通接続穴の導体との密着性を向上させ接続不良の低減を図る。

【解決手段】 銅張積層板2の上下に内層回路3a, 3bを形成し、プライマー層4、絶縁樹脂層5、接着剤層6を形成する。レーザビーム光によって非貫通穴7を、ドリルによって貫通穴8を穿孔する。そして、無電解めっき処理工程の前にエチレンジアミン四酢酸を含むPH4～9の水溶液に浸漬する。また、無電解めっき処理工程のめっき液に37%の濃度が3.5ml/l以上のホルマリンを混合させる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層回路と外層回路とを備え、貫通穴または非貫通穴に無電解めっき処理を施すことにより貫通接続穴または非貫通接続穴を形成する多層プリント配線板の製造方法において、前記無電解めっき処理工程の前にエチレンジアミン四酢酸を含む $\text{pH}4\sim9$ の水溶液に浸漬し、無電解めっき処理工程のめっき液に $3.5\text{ ml/l}$ 以上のホルマリンを混合させたことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の多層プリント配線板の製造方法において、エチレンジアミン四酢酸の処理液に界面活性剤を添加し、処理液を $40\sim60^\circ\text{C}$ としたことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非貫通接続穴または貫通接続穴を有する多層プリント配線板をアディティブ法によって製造する方法に関し、特に非貫通接続穴を介して内層回路と外層回路との接続部または貫通接続穴を介して内層回路と外層回路との接続部の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、この種の多層プリント配線板をアディティブ法によって製造する場合には、非貫通穴および貫通穴を穿孔した後、無電解めっきによって外層回路、非貫通接続穴および貫通接続穴を形成し、貫通接続穴および非貫通接続穴を介して内層回路と外層回路とを接続している。このアディティブ法では、無電解めっきによって析出される導体が基板の表面に密着よく形成するために、基板に形成した接着剤層の粗面化処理、中和処理を行うが、これら処理によって発生する接着剤残渣を除去する処理を無電解めっきの処理工程の前で行っている。このため、これらの処理間に行う水洗時や処理槽間を移動する際に、貫通穴あるいは非貫通穴に露呈している内層回路の導体の表面に酸化被膜が生成される。このように酸化被膜が生成されると、無電解めっきの処理を行う際にこの酸化被膜が酸化銅等の酸化金属に変わり、これが厚い酸化被膜を形成するので、内層回路の導体の表面と貫通接続穴あるいは非貫通接続穴を形成する導体との密着性が低下する。

【0003】したがって、内層回路の導体の表面と貫通接続穴あるいは非貫通接続穴を形成する導体との密着性を向上させて接続不良を低減するために、貫通穴あるいは非貫通穴に露呈している内層回路の表面に形成された酸化被膜を除去する必要がある。従来においては、過硫酸アンモニウム溶液によってソフトエッチングを行い、希硫酸溶液で活性化処理をした後に、無電解銅めっき処理に用いられるシアン化合物を含有した無電解銅めっき液からホルマリンを除いた組成の液に常温で数分間浸漬してから無電解めっき処理を行っている。シアン化合物

は、金属とキレート作用があり、このため内層回路の導体の表面の酸化被膜が除去され、かつ酸化被膜を形成する水洗を行うことなく次に無電解めっき液で処理してもめっきの特性に悪影響を及ぼすことがないので、水洗によって再び酸化被膜が生成されることもなく、酸化被膜による密着性の低下はなくなる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シアン化合物を含有した無電解銅めっき液からホルマリンを除いた組成の液による処理では、内層回路の表面の酸化被膜の除去と同時に、非貫通穴あるいは貫通穴の壁面に付与しためっき触媒であるパラジウムがシアンと反応し溶解するために、無電解銅めっきの処理の際に非貫通穴あるいは貫通穴の銅めっきの析出量が低下するといった欠点があった。また、シアン化合物は有害物質のため、作業環境やあるいは廃液処理等において問題があった。

【0005】したがって、本発明は上記した従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、内層回路の導体と貫通接続穴あるいは非貫通接続穴の導体との密着性を向上させ接続不良の低減を図った多層プリント配線板の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明に係る多層プリント配線板の製造方法は、レーザ光によって穿孔した非貫通穴に無電解めっき処理によって内層回路と外層回路とを接続する非貫通接続穴を形成する多層プリント配線板の製造方法において、前記無電解めっき処理工程の前にエチレンジアミン四酢酸（以下、EDTAと称する。）を含む $\text{pH}4\sim9$ の水溶液に浸漬する工程を設け、無電解めっき処理工程のめっき液に $3.7\%$ の濃度のホルマリンを $3.5\text{ ml/l}$ 以上混合させたものである。EDTAは亜酸化銅や酸化銅等の酸化被膜をキレート溶解して活性な金属銅に還元する作用がある。したがって、希硫酸溶液による活性化処理後の水洗中で内層回路導体表面に生成された酸化被膜が除去される。また、EDTAは無電解銅めっき液中の銅イオンの錯化剤として含まれている成分であるため、処理後水洗を行わずに無電解めっき処理を行っても問題がないので、水洗工程が不要となり酸化被膜の生成が行われない。パラジウムを触媒としてホルマリン自体の酸化作用によりめっき銅の析出が行なわれる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図に基づいて説明する。図1は本発明に係る多層プリント配線板の製造方法を示す断面図である。同図(a)において、符号2で示すものは、めっき触媒入りガラスエポキシ樹脂からなる銅張積層板であって、上下の表面に接着された銅箔にエッチングを施すことによって内層回路3a、3bが形成される。

【0008】同図(b)において、銅張積層板2の上下

3

および内層回路3a、3bの上下にプライマー層4、絶縁樹脂層5および接着剤層6を形成する。次に、同図(c)に示すように、短パルスCO<sub>2</sub>レーザのビーム光を接着剤層6側から内層回路3a方向に照射して、接着剤層6、絶縁樹脂層5およびプライマー層4を貫通する非貫通穴7を凹設するとともに、ドリルを用いて貫通穴8を穿孔する。

【0009】次に、同図(d)に示すように、スミア処理、増感処理を行い、接着剤層6上にエポキシ樹脂からなるめっきレジスト9を塗布するかあるいは感光性ドライフィルムレジスト9をラミネートし、粗化处理、中和処理を行い、接着剤層6の粗面化を行う。そして、過硫酸アンモニウム(150g/l)にてソフトエッチング処理を行い、希硫酸(10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)で活性化処理を行う。しかる後に、30g/lのエチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAと称する。)と、1g/lの界面活性剤を含有するpH5で温度60℃の水溶液に5分間浸漬することによって、内層回路3a、3bの導体の表面の酸化被膜の除去と防錆処理が施される。

【0010】このとき、EDTAの水溶液のpHが4より低い場合には、EDTAが結晶化しやすく沈殿し、pH9より高いと酸化被膜除去作用が低くなるので、EDTAの水溶液のpHは4~9であることが望ましい。また、水溶液中に界面活性剤を添加したことにより、水溶液中の表面張力が低下し、水溶液の非貫通穴7および貫通穴8への濡れ性が向上し、水溶液の温度を40~60℃の間に設定することにより、キレート溶解反応が促進され、このため酸化被膜の除去が容易となる。

【0011】さらに、酸化被膜の除去処理と防錆処理が終了後は、内層回路3a、3bの表面にEDTAおよび界面活性剤が吸着した状態となっているために、次の処理工程の無電解銅めっき処理のめっき槽への移送の際に、活性化された内層回路3a、3bの導体の表面と大気との接触が遮断されるので、酸化被膜が生成されるようなことはない。その後、表1に示す組成の無電解銅めっき液によって厚さ30μmの銅めっきを析出させて非貫通接続穴10、貫通接続穴11および外層回路12を形成する。この無電解銅めっき処理において、活性化された内層回路3a、4aの導体の表面で銅めっき反応が開始されるのに要する時間が長くなると、再び酸化被膜が生成するといった問題が発生する。

【0012】したがって、内層回路3a、3bの導体の表面に酸化被膜が生成する時間よりも、めっき反応が開始するまでの時間を短くするように管理しなければならない。これは、還元剤のホルマリン酸化反応が無電解銅めっき反応における律速反応であるため、ホルマリン濃度と無電解銅めっき液のpHをある一定量以上に管理することによって解決される。逆に無電解銅めっき液中のホルマリンの濃度が3.5ml/l以下の場合には、酸化被膜が生成され内層回路3a、3bの導体と非貫通接続穴1

4

0、貫通接続穴11のめっき導体との密着性が低下する。また、ホルマリンの濃度が5.0ml/l以上になると、銅めっきの異常析出が発生しやすく、銅めっきが不要なレジスト部分まで析出するおそれがあるので、ホルマリンの濃度は5.0ml/l以下とするのが望ましい。

【0013】上述した表1に示す組成の無電解銅めっき液によって厚さ30μmの銅めっきを析出させて非貫通接続穴10、貫通接続穴11および外層回路12を形成する方法を実施例1とし、この実施例1において表1におけるホルマリンの濃度を3.0ml/lとした方法を実施例2とする。また、比較として、上述した実施例1におけるEDTAの水溶液の代わりにシアン化合物を含有した表2に示す組成の水溶液によって5分間浸漬した後、表1に示す組成の無電解銅めっき処理により形成する方法を従来例とする。これら実施例1、2および従来例について、貫通穴8への銅めっきの析出性の評価、熱衝撃試験による内層回路3aの導体の表面と非貫通接続穴10のめっき導体との密着性を評価し比較した。

【0014】銅めっきの析出性は、無電解銅めっき処理を3時間および5時間行った基板の非貫通接続穴10と内層回路3aとの接続部をほぼ垂直に切断して金属顕微鏡により評価した。内層回路3aの導体の表面と非貫通接続穴10のめっき導体との密着性は、30μmの厚さまでめっき銅を析出したサンプルについて熱衝撃(オイル槽260℃、5秒→水洗槽、→5秒水切槽、5秒を1サイクルとする。)試験を行い、10サイクル毎にサンプルをエポキシ樹脂で注型して研磨、エッチング後、内層回路3aの導体の表面と非貫通接続穴10のめっき導体との接続部を金属顕微鏡観察によって評価した。表3はその評価結果であって、この評価結果から従来例ではめっきの析出性にむらが発生する。これは前述したようにめっき触媒であるパラジウムがシアンと反応し溶解するためにめっきの析出性が劣化することに起因しているものと考えられる。また、実施例2では、非貫通接続穴と内層回路との密着性に問題があることがわかる。これは、ホルマリンの濃度を3.5ml/l以下としたことにより、ホルマリンの還元剤としての機能が低下するため、内層回路3aの表面へのめっきの析出量が充分行われないためと考えられる。

【0015】

【表1】

項 目	濃 度
CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	6g/l
EDTA・4Hex	25g/l
HCHO(37%)	3.5ml/l
NaOH	PH12.3相当量
物性向上剤(1)	20~50mg/l
物性向上剤(2)	1~5mg/l
安定剤	1~5mg/l
界面活性剤	1~2g/l

【表2】

\*

項 目	濃 度
CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	6g/l
EDTA・4Hex	25g/l
NaOH	PH12.3相当量
NaCN	30mg/l
界面活性剤	1g/l

10 【表3】

\*

項 目		実施例1	実施例2	従来例
(1) 貫通接続穴11の銅めっき析出性	めっき 3時間	△~○	△	△~×
	めっき 5時間	○	△~○	△
(2) 内層回路3aの導体の表面と非貫通接続穴10のめっき導体との密着性(n=10)	10サイクル	OK	OK	OK
	20サイクル	OK	OK	OK
	30サイクル	OK	NG(5/10)	OK
	40サイクル	OK	——	OK

(備考) (1) 貫通接続穴11の銅めっき析出性の評価基準

○: 析出良好(ほぼ均一に析出)

△: 析出劣る(ややムラに析出)

×: 析出悪い(ムラに析出)

(2) 内層回路3aの導体の表面と非貫通接続穴10のめっき導体との密着性の評価基準

OK: 接続部に異常なし

NG: 接続部に異常有り(断線、クラック)

【0016】

【実施例】スミア処理は、38℃の無水クロム酸950g/lで18分間行う。粗化処理は、36℃のクロム酸20g/lで5分間行う。中和処理は、1%酸性亜硫酸ソーダを用いる。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、無電解めっき処理工程の前にエチレンジアミン四酢酸を含むPH4~9の水溶液に浸漬したことにより、内層回路の導体の表面の酸化被膜の除去と防錆処理が施されるので、内層回路の表面へのめっきの析出性が向上する。ま

40 た、無電解めっき処理工程のめっき液に37%の濃度が3.5ml/l以上のホルマリンを混合させたことにより、内層回路の表面へのめっきの析出量が充分となり、内層回路の導体と貫通接続穴あるいは非貫通接続穴の導体との密着性が向上し接続不良の低減が図られる。

【0018】また、本発明によれば、エチレンジアミン四酢酸の処理液に界面活性剤を添加したことにより、水溶液中の表面張力が低下し、水溶液の非貫通穴および貫通穴への濡れ性が向上し、水溶液の温度を40~60℃の間に設定することにより、キレート溶解反応が促進され、このため酸化被膜の除去が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る多層プリント配線板の製造方法を示した断面図である。

【符号の説明】

\* 3a, 3b…内層回路、7…非貫通穴、8…貫通穴、10…非貫通接続穴、11…貫通接続穴、12…外層回路。

\*

【図1】

